

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Heo, Soo-bong

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filing Date: April 14, 2006

Confirmation No.:

Title: Sample Holder for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry and Method of Manufacturing the Same

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Republic of Korea

Patent Application No(s): 10-2003-0036604

Filed: June 7, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

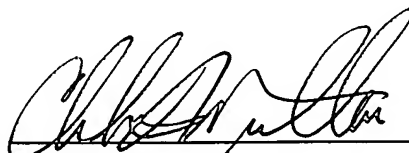
Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: April 14, 2004

By



Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0036604
Application Number

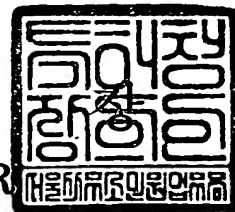
출원년월일 : 2003년 06월 07일
Date of Application JUN 07, 2003

출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2004 년 02 월 05 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.06.07
【국제특허분류】	H01J
【발명의 명칭】	레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	Sample holder for laser desorption/ionization mass spectrometry and method of manufacturing thereof
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	허수봉
【성명의 영문표기】	HEO, Soo Bong
【주민등록번호】	640525-1143322
【우편번호】	449-902
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 공세리 382-1 호수청구아파트 106동 802호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 6 면 6,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 12 항 493,000 원

【합계】 528,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더와 그 제조방법이 개시된다. 개시된 시료 홀더는, 금속 플레이트와, 금속 플레이트의 표면에 형성되며 분석될 시료가 로딩되는 박막을 구비하며, 상기 박막은 탄소를 함유한 물질, 즉 탄소 또는 흑연으로 이루어진다. 상기 박막은 탄소봉을 아크 방전시켜 스퍼터링함으로써 금속 플레이트의 표면에 증착될 수 있으며, 탄소 또는 흑연 분말과 휘발성 용매를 페이스트 상태로 혼합한 후, 이 페이스트를 금속 플레이트의 표면에 도포함으로써 형성될 수 있다. 이와 같은 본 발명에 의하면, 매트릭스와 실리콘 오일의 영향을 배제할 수 있으므로, 고분자 물질 뿐만 아니라 500 Da 이하의 저분자량의 물질도 용이하고 정확하게 분석할 수 있으며, 염과 같은 별도의 이온화 첨가제 없이도 폴리머의 질량을 측정할 수 있다.

【대표도】

도 6

【명세서】**【발명의 명칭】**

레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더 및 그 제조방법{Sample holder for laser desorption/ionization mass spectrometry and method of manufacturing thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 종래의 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분석기의 구성을 간략하게 도시한 도면이다.

도 1b는 도 1a에 표시된 A부분을 확대하여 도시한 도면이다.

도 2a 및 도 2b는 종래의 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 의해 얻어진 질량 스펙트럼으로서, 도 2a는 저분자량의 시료로부터 얻어진 질량 스펙트럼이고, 도 2b는 유기 용매를 사용하는 폴리머로부터 얻어진 질량 스펙트럼이다.

도 3은 종래의 흑연 플레이트로 이루어진 시료 홀더를 보여주는 사진이다.

도 4는 종래의 흑연 플레이트로부터 얻어진 질량 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명에 따른 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 사용되는 시료 홀더를 도시한 사시도이다.

도 6은 도 5에 도시된 시료 홀더의 부분 단면도이다.

도 7은 금속 플레이트의 표면에 스퍼터링에 의해 탄소 박막을 증착시키는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 8a 내지 도 8c는 본 발명에 따른 시료 홀더를 사용한 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 의해 얻어진 질량 스펙트럼으로서, 도 8a는 저분자량의 시료로부터 얻어진 질량 스펙트럼

이고, 도 8b는 유기 용매를 사용하는 폴리머로부터 얻어진 질량 스펙트럼이며, 도 8c는 본 발명에 따른 시료 홀더의 탄소 박막으로부터 얻어진 질량 스펙트럼이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

100...시료 홀더	110...금속 플레이트
120...탄소 박막	130...시료
140...검출기	150...진공 챔버
160...리셉터	170...탄소봉

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<15> 본 발명은 레이저 탈착/이온화 질량 분석에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고분자 물질 뿐만 아니라 저분자량의 물질도 용이하고 정확하게 분석할 수 있는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<16> 단백질 등의 생체 물질이나 폴리머와 같은 분자량이 큰 물질의 질량 분석에 있어서, 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분석법(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry ; MALDI MS)이 많이 이용되고 있다. MALDI 분석법은 시료 홀더에 로딩되어 있는 시료에 자외선 또는 적외선 레이저 빔을 조사하여 상기 시료를 탈착 및 이온화시킨 후, 그 이온의 비행 시간(Time-of-Flight ; TOF)을 측정하여 그 질량을 분석하는 방법이다.

<17> 도 1a는 종래의 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분석기의 구성을 간략하게 도시한 도면이고, 도 1b는 도 1a에 표시된 A부분을 확대하여 도시한 도면이다.

- <18> 도 1a와 도 1b를 함께 참조하면, 종래의 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분석기에는, 분석될 시료(21)를 제공하기 위한 시료 홀더로서 일반적으로 스테인레스 스틸 또는 금이 도금된 스테인레스 스틸로 이루어진 금속 플레이트(10)가 사용되고 있다. 상기 금속 플레이트(10)의 표면에는 시료(21)와 매트릭스(22)가 혼합된 물질층(20)이 도포된다. 이와 같이 시료(21)가 로딩된 금속 플레이트(10)는 진공 챔버(미도시) 내에 장입되어 지지부재(31)에 안착된다.
- <19> 상기 금속 플레이트(10)의 표면에 로딩된 시료(21)와 매트릭스(22)에 자외선 또는 적외선 레이저 빔이 조사되면, 시료(21)는 매트릭스(22)와 함께 탈착되고 이온화된다. 이온들은 그리드(32)에 의해 형성된 전기장에 의해 가속되고, 편향기(deflector, 33)를 통과하여 검출기(detector, 34)까지 비행하게 된다. 이 때, 검출기(34)에서 검출되는 신호로부터 이온들의 비행 시간(TOF)을 측정할 수 있으며, 이 비행 시간을 이용하여 이온의 질량을 분석할 수 있게 된다.
- <20> 이와 같은 MALDI 질량 분석법에서는 시료(21)의 탈착과 이온화를 보조해주는 매트릭스(22)가 사용되며, 이 매트릭스(22)로는 통상적으로 자외선을 잘 흡수할 수 있는 유기산이 사용된다. 시료(21)의 이온화 과정은 아직까지 정확히 밝혀지지 않고 있지만, 일반적으로 시료(21)에 비해 과량으로 존재하는 매트릭스(22)가 레이저 빔의 에너지를 1차로 흡수하여, 시료(21)와 함께 금속 플레이트(10)에서 탈착되는 과정이나 그 후에, 흡수된 에너지를 시료(21)에 전달하여 시료(21)를 이온화시키는 것으로 알려져 있다.
- <21> 그런데, 상기한 종래의 MALDI 질량 분석법에 있어서는, 시료의 탈착과 이온화를 돕기 위해 사용되는 매트릭스 또는 시료와 매트릭스를 혼합하기 위해 사용되는 용매에 따라 시료의 탈착 및 이온화의 정도가 다르게 나타난다. 이는 매트릭스와 시료를 금속 플레이트의 표면에 로

딩한 후, 용매가 휘발하면서 매트릭스와 시료의 고상 구조가 형성되는데, 이 고상 구조가 부위별로 일정하지 않기 때문에 레이저 빔을 흡수하는 부위에 따라 질량 스펙트럼이 다르게 나타나기 때문이다. 따라서, 동일한 시료를 분석하더라도 시료의 준비 방법에 따라 얻어지는 질량 스펙트럼이 다를뿐 아니라, 금속 플레이트의 각 위치마다 측정 결과가 다르기 때문에 일관성 있는 결과를 얻는데 어려움이 있었다. 또한, 고분자 물질의 분자량을 측정하는 경우에는 매트릭스 또는 용매에 따라 분자량 분포의 변화가 발생하여 정확한 분자량을 얻는데 어려움이 있다.

<22> 그리고, 레이저 빔의 조사에 의해 시료 뿐만 아니라 매트릭스도 이온화되기 때문에, 매트릭스와 비슷한 분자량을 가진 물질, 예컨대 500 Da 이하의 저분자량을 가진 시료의 질량을 측정하는 경우에는 매트릭스 이온에 의한 간섭으로 인해 시료의 질량을 정확히 분석하는데 어려움이 있다.

<23> 도 2a에는 종래의 MALDI 질량 분석법에 의해 저분자량의 시료로부터 얻어진 질량 스펙트럼이 도시되어 있다.

<24> 도 2a의 스펙트럼을 보면, 매트릭스 이온들에 의한 피크만 나타나 있고, 시료 이온들에 의한 피크는 거의 나타나지 않았음을 알 수 있다. 이 스펙트럼에서, 시료의 질량은 일반적으로 전하량에 대한 이온의 원자량(m/z)으로 나타내어진다.

<25> 그리고, 상기한 종래의 MALDI 질량 분석법에 있어서는, 수용성 단백질 분석에서는 매우 용이하게 사용될 수 있지만, 유기 용매를 사용해야 하는 폴리머의 분석에서는 이온화에 필요한 양성자나 염들이 없기 때문에 인위적으로 염을 첨가해야 하는 불편한 점이 있다.

<26> 도 2b에는 종래의 MALDI 질량 분석법에 의해 폴리머로부터 얻어진 질량 스펙트럼이 도시되어 있다.

- <27> 도 2b의 스펙트럼을 보면, 염을 사용하지 않은 경우에는 폴리머에 의한 피크가 거의 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다.
- <28> 한편, 매트릭스와 시료의 혼합액이 강한 산성을 띠는 경우에는 금속 플레이트가 부식되는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 부식으로 인한 금속 플레이트의 표면 거칠기의 변화로 인하여 매트릭스와 시료의 탈착이 어려워지는 문제가 생긴다.
- <29> 상기한 바와 같은 종래의 MALDI 질량 분석법의 문제점들을 해결하기 위하여 많은 연구들이 진행되어 왔으며, 그 일 예로서, 미국 특허 US 6,288,390호에는 다공성 실리콘 플레이트를 이용한 레이저 탈착/이온화 질량 분석법이 개시되어 있다.
- <30> 개시된 바와 같이, 시료 홀더로서 다공성 실리콘 플레이트를 사용하는 경우에는, 매트릭스가 필요하지 않으므로 매트릭스와 용매의 영향을 제거한 질량 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또한, 매트릭스를 사용하지 않음에 따라 시료의 질량 분석이 용이할 뿐만 아니라 500 Da 이하의 저분자량을 가진 시료의 질량 분석에 있어서 매트릭스에 의한 간섭을 배제할 수 있다.
- <31> 그러나, 실리콘 플레이트를 이용한 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 있어서도, 유기 용매를 사용해야 하는 폴리머의 분석에서는 이온화에 필요한 양성자나 염들이 없기 때문에 인위적으로 AgTFA(silver trifluoroacetate)와 같은 염을 첨가해야 하는 불편한 점이 있다. 또한, 다공성 실리콘 플레이트의 제조 공정이 다소 복잡한 문제점도 있다.
- <32> 한편, 도 3에는 Anal. Chem. 72, 5673-5678 (2000)에 수록된 김희준 등의 논문에서 개시된 흑연 플레이트가 도시되어 있다.
- <33> 도 3에 도시된 흑연 플레이트(60)의 표면에는 매트릭스 없이 분석될 시료(70)가 다수의 스폿 형태로 로딩된다. 이러한 흑연 플레이트(60)는 자외선 또는 적외선을 흡수하여 탈착되면

서 시료(70)를 이온화시키는 특성이 있다. 따라서, 흑연 플레이트(60)를 시료 홀더로서 이용하는 경우에는 전술한 실리콘 플레이트와 마찬가지로 매트릭스가 필요하지 않으며, 이에 따라 매트릭스의 영향을 제거한 질량 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또한, 흑연 플레이트(60)에는 Na^+ 이온과 K^+ 이온이 들어 있어서 특별히 염을 첨가하지 않아도 폴리머의 이온화가 가능하여 그 질량을 측정할 수 있다.

<34> 그런데, 이러한 흑연 플레이트는 흑연봉을 대략 2mm ~ 3mm의 두께로 절단함으로써 제조되는데, 이 때 흑연봉을 절단하기 위해서는 실리콘 오일이 사용된다. 이러한 실리콘 오일은 대략 300 ~ 400 Da의 저분자량을 가진 실리콘계 화합물로서 흑연 플레이트 내에 스며들어 쉽게 제거되지 않는다. 따라서, 실리콘 오일과 비슷한 분자량을 가진 시료의 질량 분석에 있어서는 실리콘 오일에 의한 간섭으로 인해 시료의 질량을 정확히 분석하는데 어려움이 있다.

<35> 도 4에는 흑연 플레이트로부터 얻어진 질량 스펙트럼이 도시되어 있다.

<36> 도 4의 스펙트럼을 보면, 대략 300 ~ 400 m/z 부근에서 실리콘 오일에 의한 피크가 많이 나타남을 알 수 있다. 한편, 도 4의 스펙트럼에서 왼쪽에 나타난 두 개의 피크는 각각 Na^+ 이온과 K^+ 이온의 피크이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<37> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로, 특히 고분자 물질 뿐만 아니라 저분자량의 물질도 용이하고 정확하게 분석할 수 있도록 금속 플레이트 표면에 형성된 고순도의 탄소 또는 흑연 박막을 가진 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <38> 상기의 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은,
- <39> 레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더에 있어서
- <40> 금속 플레이트; 및
- <41> 상기 금속 플레이트의 표면에 형성되며 분석될 시료가 로딩되는 박막을 구비하며,
- <42> 상기 박막은 탄소를 함유한 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더를 제공한다.
- <43> 여기에서, 상기 박막은 탄소 또는 흑연으로 이루어지며, 그 두께는 수 μm 내지 수십 μm 인 것이 바람직하다.
- <44> 상기 금속 플레이트는 스테인레스 강으로 이루어질 수 있다.
- <45> 그리고, 상기의 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은 레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더의 제조방법들을 제공한다.
- <46> 본 발명의 일 특징에 따른 시료 홀더 제조방법은,
- <47> 금속 플레이트를 준비하는 단계; 및
- <48> 상기 금속 플레이트의 표면에 스퍼터링에 의해 탄소 박막을 증착하는 단계;를 포함한다.
- <49> 여기에서, 상기 탄소 박막 증착 단계는, 탄소봉을 아크 방전시켜 스퍼터링하는 것이 바람직하다.
- <50> 그리고, 본 발명의 다른 특징에 따른 시료 홀더 제조방법은,
- <51> 금속 플레이트를 준비하는 단계;

- <52> 탄소 분말과 용매를 페이스트 상태로 혼합한 후, 상기 페이스트를 상기 금속 플레이트의 표면에 도포하는 단계; 및
- <53> 상기 페이스트를 건조시켜 상기 금속 플레이트의 표면에 탄소 박막을 형성하는 단계;를 포함한다.
- <54> 또한, 본 발명의 또 다른 특징에 따른 시료 홀더 제조방법은,
- <55> 금속 플레이트를 준비하는 단계;
- <56> 흑연 분말과 용매를 페이스트 상태로 혼합한 후, 상기 페이스트를 상기 금속 플레이트의 표면에 도포하는 단계; 및
- <57> 상기 페이스트를 건조시켜 상기 금속 플레이트의 표면에 흑연 박막을 형성하는 단계;를 포함한다.
- <58> 상기 제조방법들에 있어서, 상기 용매는 휘발성 용매이고, 상기 휘발성 용매는 상기 페이스트의 건조시에 휘발되어 제거되는 것이 바람직하다.
- <59> 그리고, 상기 박막은 수 μm 내지 수십 μm 의 두께로 형성될 수 있다.
- <60> 상기 금속 플레이트는 소정 두께의 스테인레스 강판을 절단 가공함으로써 제조될 수 있다.
- <61> 상기한 바와 같은 본 발명에 의하면, 스퍼터링 또는 분말의 도포 방법에 의해 형성된 탄소 또는 흑연 박막을 이용하므로, 매트릭스와 실리콘 오일에 의한 영향을 배제할 수 있게 되어, 고분자 물질 뿐만 아니라 500 Da 이하의 저분자량의 물질도 용이하고 정확하게 분석할 수 있으며, 염과 같은 별도의 이온화 첨가제 없이도 폴리머의 이온화가 가능하여 그 질량을 측정할 수 있다.

- <62> 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 아래에 예시되는 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니며, 본 발명을 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 충분히 설명하기 위해 제공되는 것이다. 이하의 도면들에서 각 구성요소의 크기는 설명의 명료성과 편의상 과장되어 있을 수 있다.
- <63> 도 5는 본 발명에 따른 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 사용되는 시료 홀더를 도시한 사시도이고, 도 6은 도 5에 도시된 시료 홀더의 부분 단면도이다.
- <64> 도 5와 도 6을 함께 참조하면, 본 발명에 따른 시료 홀더(100)는 레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료(130)를 로딩하기 위한 것으로, 금속 플레이트(110) 및 금속 플레이트(110)의 표면에 형성된 탄소 박막(120)을 포함한다.
- <65> 상기 금속 플레이트(110)는 스테인레스 강으로 이루어진 것이 바람직하며, 그 두께는 쉽게 변형되지 않을 정도, 예컨대 2mm ~ 3mm 정도인 것이 바람직하다. 이러한 금속 플레이트(110)는 일반적으로 알려진 금속 재료의 여러가지 가공 방법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 금속 플레이트(110)는 2mm ~ 3mm 정도의 두께를 가진 스테인레스 강판을 절단 가공함으로써 제조될 수 있다.
- <66> 상기 탄소 박막(120)은 상기 금속 플레이트(110)의 표면에 대략 수 μm 내지 수십 μm 정도의 두께를 가진 얇은 박막으로 형성된다. 그리고, 상기 탄소 박막(120)은 흑연 박막으로 대체될 수 있다. 상기 탄소 박막(120)은 스퍼터링 또는 탄소 분말의 도포 방법에 의해 형성될 수 있으며, 흑연 박막은 흑연 분말의 도포 방법에 의해 형성될 수 있다.
- <67> 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하며 상기 탄소 또는 흑연 박막을 형성하는 방법들을 설명하기로 한다.

- <68> 도 7은 금속 플레이트의 표면에 스퍼터링에 의해 탄소 박막을 증착시키는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- <69> 도 7을 참조하면, 먼저 진공 챔버(150) 내의 리셉터(160) 위에 상기한 방법에 의해 준비된 금속 플레이트(110)를 장착한다. 이어서, 금속 플레이트(110)의 표면에 스퍼터링에 의해 대략 수 μm 내지 수십 μm 정도의 두께로 탄소 박막(120)을 형성한다. 구체적으로, 상기 탄소 박막(120)은, 두 개의 고순도 탄소봉(170)에 비교적 높은 전압을 인가하여 탄소봉(170)을 아크 방전시키고, 이 때 탄소봉(170)으로부터 떨어져 나오는 탄소들을 스퍼터링하여 금속 플레이트(110)의 표면에 증착시킴으로써 형성될 수 있다.
- <70> 한편, 상기 탄소 박막(120)은 탄소 분말을 금속 플레이트(110)의 표면에 도포함으로써 형성될 수도 있다. 구체적으로, 고순도의 미세한 탄소 분말을 용매와 혼합하여 페이스트 상태로 만든다. 이 때, 상기 용매는 휘발성 용매인 것이 바람직하다. 이어서, 상기 페이스트를 금속 플레이트(110)의 표면에 소정 두께로 도포한다. 그리고, 상기 페이스트를 상온 또는 고온에서 건조시켜 탄소 박막(120)을 형성하게 된다. 이 때, 상기한 바와 같이 휘발성 용매를 사용하게 되면, 건조 과정에서 휘발성 용매가 휘발되어 제거되므로, 순수한 탄소로만 이루어진 탄소 박막(120)이 형성될 수 있다.
- <71> 그리고, 금속 플레이트(110)의 표면에 탄소 박막(120) 대신에 흑연 박막을 형성하는 경우에도, 상기한 바와 같은 방법이 적용될 수 있다. 즉, 고순도의 미세한 흑연 분말을 휘발성 용매와 혼합하여 페이스트 상태로 만든 뒤, 이 페이스트를 금속 플레이트(110)의 표면에 소정 두께로 도포하고 건조시킴으로써 흑연 박막을 형성할 수 있다.

- <72> 이와 같이, 본 발명에 따른 시료 홀더(100)의 탄소 박막(120) 또는 흑연 박막은 스퍼터링이나 분말의 도포 방법에 의해 형성되므로, 종래의 흑연 플레이트와 달리 실리콘 오일이 사용되지 않아서 실리콘 오일에 의한 영향을 배제할 수 있는 장점이 있다.
- <73> 그리고, 금속 플레이트(110)는 반복해서 재사용될 수 있으므로, 분석시마다 탄소 박막(120)또는 흑연 박막만 얇은 두께로 형성하면 시료 홀더(100)를 준비할 수 있게 된다. 따라서, 종래의 실리콘 플레이트에 비해 시료 홀더의 제조공정이 단순화될 수 있다.
- <74> 다시 도 5와 도 6을 참조하면, 상기한 바와 같이 금속 플레이트(110)의 표면에 형성된 탄소 박막(120) 또는 흑연 박막에는 시료(130)가 다수의 스폿 형태로 로딩된다. 이와 같이 시료(130)가 로딩된 시료 홀더(100)는 질량 분석기의 챔버(미도시) 내부에 장입된다. 상기 시료 홀더(100)가 챔버 내부에 장입된 상태에서, 시료 홀더(100)의 탄소 박막(120)에 로딩된 시료(130)에 자외선 또는 적외선 레이저 빔을 조사한다. 그러면, 레이저 빔이 조사된 부위의 탄소 박막(120)은 레이저 빔의 에너지를 흡수하여 금속 플레이트(110)로부터 탈착된다. 이 때, 시료(130)도 탄소 박막(120)과 함께 탈착되며, 탈착된 시료(130)는 탄소 박막(120) 내에 함유된 Na^+ 이온과 K^+ 이온에 의해 이온화된다. 상기 시료(130)의 이온들은 전술한 바와 같이 그리드(미도시)에 의해 형성된 전기장에 의해 가속되어 일정 거리만큼 비행하여 검출기(140)에 도달하게 된다. 이 때, 검출기(140)에서 검출되는 신호로부터 시료(130)의 이온들의 비행 시간(TOF)을 측정할 수 있으며, 이 비행 시간을 이용하여 시료 이온들의 질량을 분석하게 된다.
- <75> 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 시료 홀더는 탄소 또는 흑연 박막에 시료를 로딩하게 된다. 상기 탄소 또는 흑연 박막은 전술한 바와 같이 자외선 또는 적외선을 흡수하여 금속 플레이트로부터 탈착되면서 시료를 이온화시키는 특성이 있다. 이에 따라, 시료의 탈착과 이온화에 있어서 종래의 매트릭스를 필요로 하지 않게 되어 매트릭스의 영향을 제거한 질량 스펙트럼

을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한, 매트릭스로 사용되는 유기산에 의해 금속 플레이트가 부식되거나 그 표면 거칠기가 변하는 종래의 문제점을 해소할 수 있다.

<76> 도 8a에는 본 발명에 따른 시료 홀더를 사용한 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 의해 저분자량의 시료로부터 얻어진 질량 스펙트럼이 도시되어 있다. 도 8a의 스펙트럼은 도 2a의 스펙트럼과 동일한 시료로부터 얻어진 스펙트럼이다.

<77> 도 8a의 스펙트럼을 보면, 도 2a의 스펙트럼과 달리 매트릭스의 영향이 배제되어 시료 이온들의 피크가 명확하게 나타나 있음을 알 수 있다.

<78> 이와 같이, 본 발명에 따른 탄소 박막 또는 흑면 박막을 이용한 시료 홀더에 의하면, 매트릭스를 사용하지 않음에 따라 시료의 질량 분석이 용이할 뿐만 아니라 500 Da 이하의 저분자량을 가진 시료의 질량 분석에 있어서 매트릭스의 간섭을 배제할 수 있으므로 정확한 질량 분석이 가능함 장점이 있다.

<79> 그리고, 본 발명에 따른 시료 홀더의 탄소 또는 흑연 박막에는 Na^+ 이온과 K^+ 이온이 들어 있어서 염과 같은 별도의 이온화 첨가제 없이도 폴리머의 이온화가 가능하여 그 질량을 측정할 수 있는 장점도 있다.

<80> 도 8b에는 본 발명에 따른 시료 홀더를 사용한 레이저 탈착/이온화 질량 분석법에 의해 폴리머로부터 얻어진 질량 스펙트럼이 도시되어 있다. 도 8b의 스펙트럼은 도 2b의 스펙트럼과 동일한 시료로부터 얻어진 스펙트럼이다.

<81> 도 8b의 스펙트럼을 보면, 도 2b의 스펙트럼과 달리 폴리머 이온들의 피크가 명확하게 검출되어 있음을 알 수 있다.

- <82> 특히, 본 발명에 따른 시료 홀더의 탄소 박막 또는 흑연 박막은 상기한 바와 같이 스퍼터링이나 분말의 도포 방법에 의해 형성되므로, 종래의 흑연 플레이트와 달리 실리콘 오일이 사용되지 않아서 실리콘 오일에 의한 영향을 배제할 수 있다. 따라서, 대략 300 ~ 400 Da의 저분자량을 가진 시료의 질량도 정확하게 분석할 수 있는 장점이 있다.
- <83> 도 8c에는 본 발명에 따른 시료 홀더의 탄소 박막으로부터 얻어진 질량 스펙트럼이 도시되어 있다.
- <84> 도 8c의 스펙트럼을 보면, 도 4의 스펙트럼과 달리 300 ~ 400 m/z 부근에서 실리콘 오일의 피크는 전혀 나타나지 않고, 20 ~ 30 m/z 부근에서 Na^+ 이온과 K^+ 이온의 피크만 검출되었음을 알 수 있다.
- <85> 본 발명은 개시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

【발명의 효과】

- <86> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 다음과 같은 효과가 있다.
- <87> 첫째, 금속 플레이트의 표면에 형성된 탄소 또는 흑연 박막을 가진 시료 홀더를 이용하므로, 매트릭스의 영향을 배제한 질량 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또한, 탄소 또는 흑연 박막이 스퍼터링 또는 분말의 도포 방법에 의해 형성되므로 실리콘 오일에 의한 영향을 배제할 수 있다. 따라서, 고분자 물질 뿐만 아니라 500 Da 이하의 저분자량의 물질도 용이하고 정확하게 분석할 수 있다.

- <88> 둘째, 탄소 또는 흑연 박막에는 Na^+ 이온과 K^+ 이온이 들어 있어서 염과 같은 별도의 이온화 첨가제 없이도 폴리머의 이온화가 가능하여 그 질량을 측정할 수 있다.
- <89> 셋째, 금속 플레이트는 반복해서 재사용될 수 있으므로, 분석시마다 탄소 또는 흑연 박막만 얇은 두께로 형성하면 시료 홀더를 준비할 수 있게 되어, 종래의 실리콘 플레이트에 비해 시료 홀더의 제조공정이 간단하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더에 있어서

금속 플레이트; 및

상기 금속 플레이트의 표면에 형성되며 분석될 시료가 로딩되는 박막을 구비하며,

상기 박막은 탄소를 함유한 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 박막은 탄소로 이루어진 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 박막은 흑연으로 이루어진 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 박막은 수 μm 내지 수십 μm 의 두께로 형성된 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 금속 플레이트는 스테인레스 강으로 이루어진 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더.

【청구항 6】

레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더의 제조방법에 있어서,

금속 플레이트를 준비하는 단계; 및

상기 금속 플레이트의 표면에 스퍼터링에 의해 탄소 박막을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 탄소 박막 증착 단계는, 탄소봉을 아크 방전시켜 스퍼터링하는 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

【청구항 8】

레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더의 제조방법에 있어서,

금속 플레이트를 준비하는 단계;

탄소 분말과 용매를 페이스트 상태로 혼합한 후, 상기 페이스트를 상기 금속 플레이트의 표면에 도포하는 단계; 및

상기 페이스트를 건조시켜 상기 금속 플레이트의 표면에 탄소 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

【청구항 9】

레이저 탈착/이온화 질량 분석에 의해 분석될 시료를 로딩하기 위한 시료 홀더의 제조방법에 있어서,

금속 플레이트를 준비하는 단계;

흑연 분말과 용매를 페이스트 상태로 혼합한 후, 상기 페이스트를 상기 금속 플레이트의 표면에 도포하는 단계; 및

상기 페이스트를 건조시켜 상기 금속 플레이트의 표면에 흑연 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

【청구항 10】

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 용매는 휘발성 용매이고, 상기 휘발성 용매는 상기 페이스트의 건조시에 휘발되어 제거되는 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

【청구항 11】

제 6항, 제 8항 및 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 수 μm 내지 수십 μm 의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

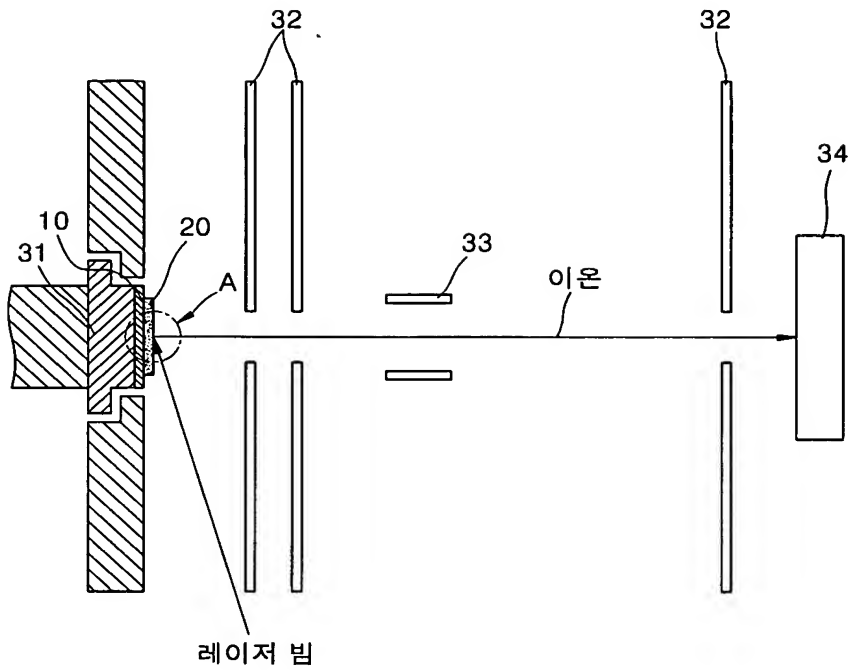
【청구항 12】

제 6항, 제 8항 및 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

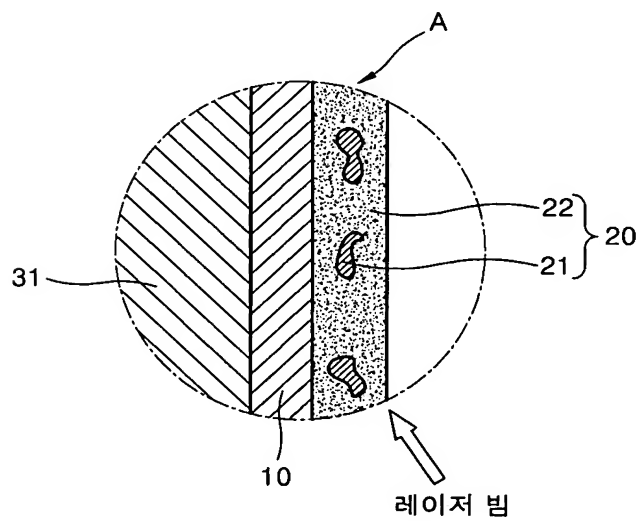
상기 금속 플레이트는 소정 두께의 스테인레스 강판을 절단 가공함으로써 제조되는 것을
특징으로 하는 레이저 탈착/이온화 질량 분석용 시료 홀더의 제조방법.

【도면】

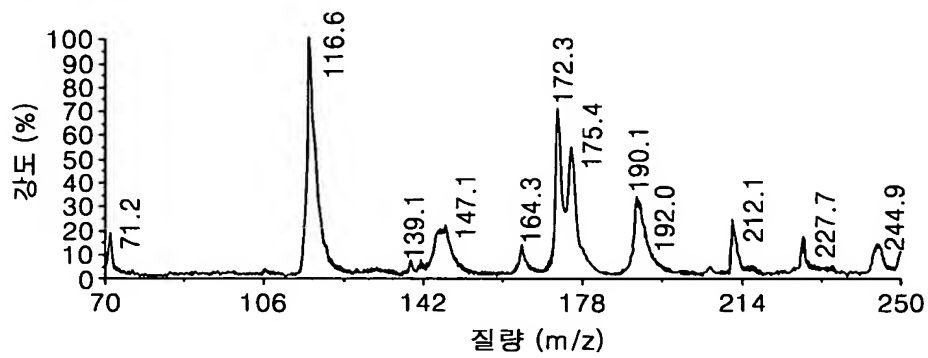
【도 1a】



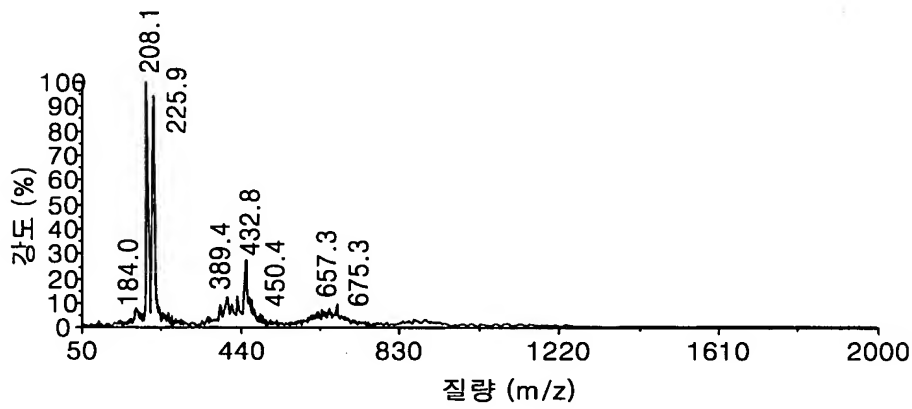
【도 1b】



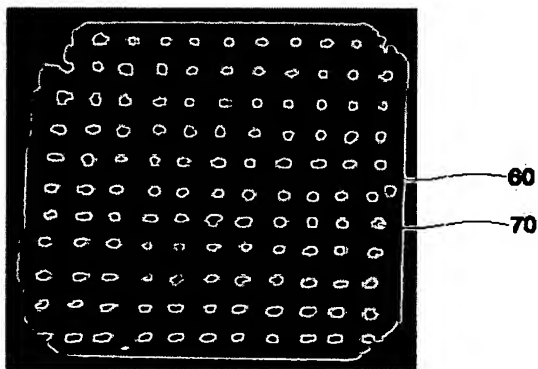
【도 2a】



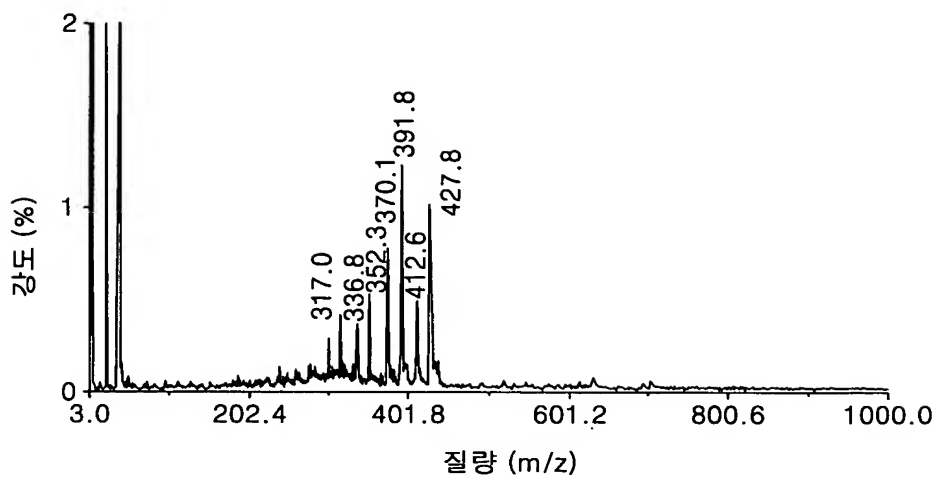
【도 2b】



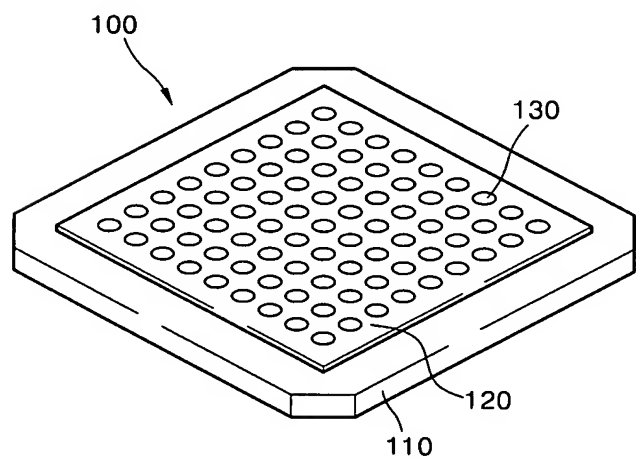
【도 3】



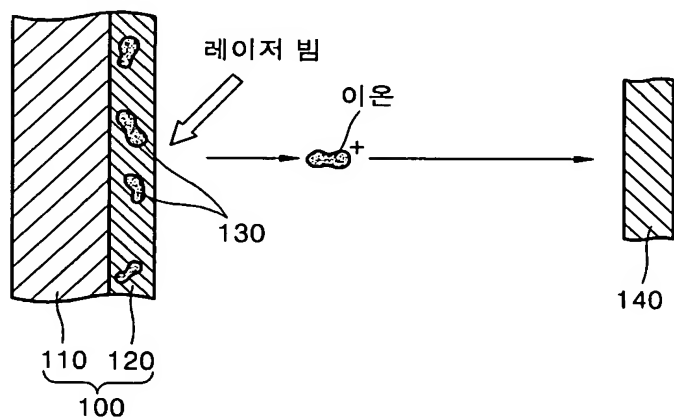
【도 4】



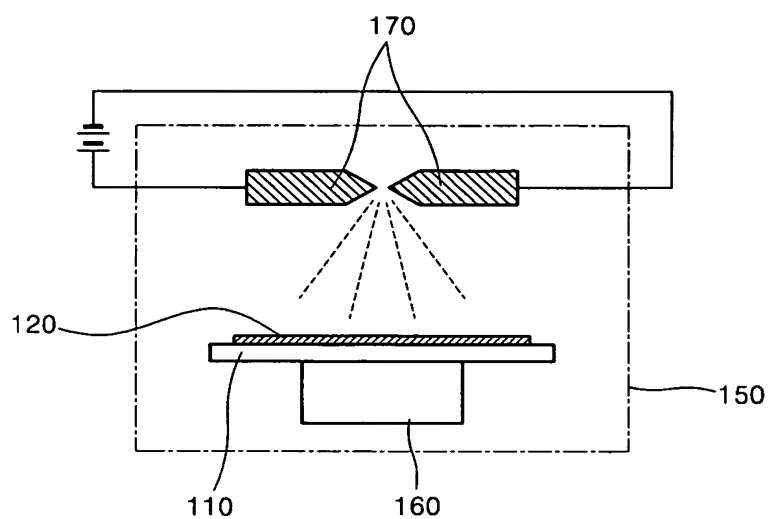
【도 5】



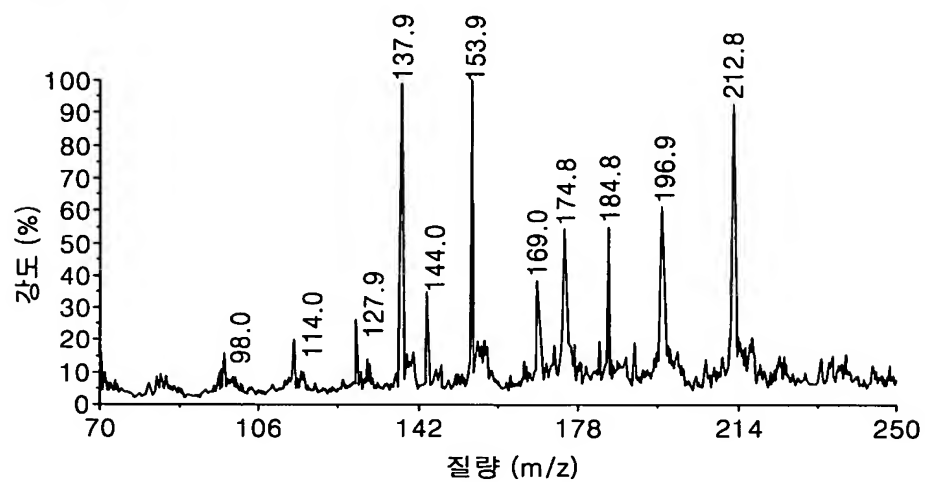
【도 6】



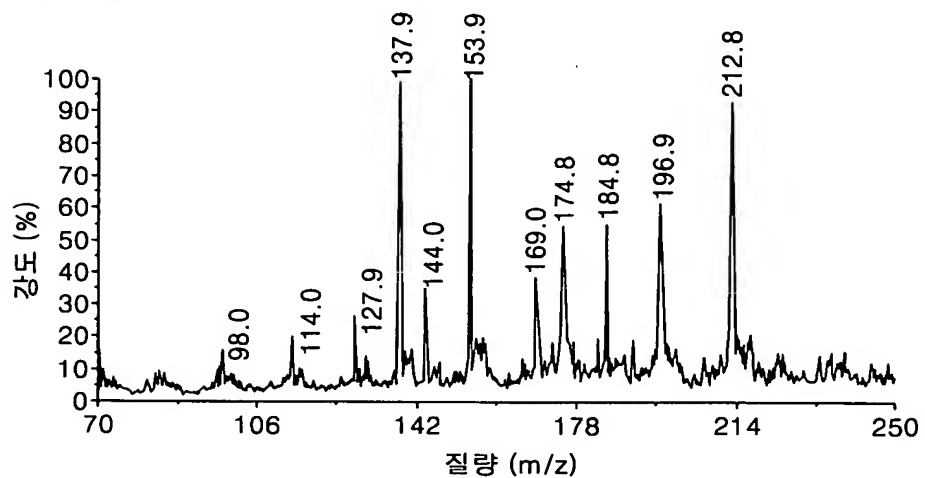
【도 7】



【도 8a】



【도 8b】



【도 8c】

